

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 33 898 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 9/141**

②① Aktenzeichen: 199 33 898.1  
②② Anmeldetag: 22. 7. 1999  
④③ Offenlegungstag: 1. 2. 2001

DE 199 33 898 A 1

⑦① Anmelder:

Chemetall GmbH, 60487 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:

Wietelmann, Ulrich, Dr., 61381 Friedrichsdorf, DE;  
Schade, Klaus, 65205 Wiesbaden, DE; Lischka,  
Uwe, 60437 Frankfurt, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE 196 33 027 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Tris(oxalato)phosphate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

⑤⑦ Beschrieben werden Metall-tris-(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $M P(C_2O_4)_3 F$  mit  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  oder  $N(R_1 R_2 R_3 R_4)$ , wobei  $R_1, R_2, R_3, R_4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist. Weiterhin beschrieben werden ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen und die Verwendung dieser Verbindungen.

DE 199 33 898 A 1

Gegenstand der Erfindung sind Tris(oxalato)phosphate,  $M[(C_2O_4)_3]$ , ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung von Tris-(oxalato)phosphaten als Leitsalze in elektrochemischen Speichersystemen.

- 5 Elektrochemische Speichersysteme sind z. B. Batterien und sogenannte Superkondensatoren. In diesen Systemen finden Elektrolytlösungen, bestehend aus einem Leitsalz und einem aprotischen Lösungsmittel, Anwendung. Moderne Systeme, wie z. B. Lithiumionenbatterien, besitzen eine hohe Leistungsdichte und Ausgangsspannung (häufig  $\geq 3$  V). Für diese Zellen werden aprotische Elektrolytsysteme benötigt.

- Derzeit wird in allen kommerziellen Lithiumionenbatterien als Leitsalz Lithiumhexafluorophosphat ( $LiPF_6$ ) verwendet. Dieses Salz besitzt die notwendigen Voraussetzungen für einen Einsatz in Hochenergiezellen, d. h., es ist in aprotischen Lösungsmitteln gut löslich, es führt zu Elektrolyten mit hohen Leitfähigkeiten, und es weist ein hohes Maß an elektrochemischer Stabilität auf. Oxidative Zersetzung tritt erst bei Potentialen  $> ca. 4,5$  V auf.

- $LiPF_6$  hat jedoch auch schwerwiegende Nachteile, die hauptsächlich auf seine mangelnde thermische Stabilität zurückgeführt werden. In Lösung findet eine, wenn auch geringfügige, Dissoziation in  $LiF$  und  $PF_5$  statt, was zu einer durch die Lewisäure  $PF_5$  verursachten kationischen Polymerisation des Lösungsmittels führen kann.

Beim Kontakt mit Feuchtigkeit wird ätzender Fluorwasserstoff freigesetzt, der zum einen wegen seiner Giftigkeit und Korrosivität die Handhabung erschwert und zum anderen zur (teilweisen) Auflösung der als Kathodenmaterial eingesetzten Übergangsmetalloxide (z. B.  $LiMn_2O_4$ ) führen kann. Auf diese Art wird die Zyklenstabilität des betroffenen elektrochemischen Energiespeichers in Mitleidenschaft gezogen.

- 20 Vor diesem Hintergrund gibt es intensive Bemühungen mit dem Ziel, alternative Leitsalze zu entwickeln. Als solche werden vor allem Lithiumsalze mit perfluorierten organischen Resten geprüft. Zu nennen sind insbesondere das Lithiumtrifluormethansulfonat, das Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)-imid sowie die Lithiummethide, deren einfachster Grundkörper Lithiumtris(trifluormethansulfonyl)methid ist. Auch diese Salze weisen Nachteile auf, die ihren Einsatz in kommerziellen Lithiumbatterien bisher verhinderten. Das erstgenannte Salz verleiht den mit ihm hergestellten Elektrolyten keine genügend hohe Leitfähigkeit. Die letztgenannten Salze weisen zwar eine dem  $LiPF_6$  ebenbürtige Leitfähigkeit auf, sie sind jedoch wegen der aufwendigen Herstellverfahren kommerziell uninteressant. Zudem wirkt das Imid korrosiv auf Aluminiumbleche, die in vielen Batteriesystemen als Stromableiter eingesetzt werden. Wegen des hohen Fluorgehaltes der Verbindungen sind außerdem unter ungünstigen Bedingungen exotherme Reaktionen mit dem Lithium der Elektrode zu befürchten.

- 30 Dem Lithiumhexafluorophosphat und allen oben aufgeführten Leitsalzalternativen ist ihr mehr oder weniger hoher Fluorgehalt gemein. Aufgrund dieser Tatsache sind die Herstellkosten vergleichsweise hoch und bei der Entsorgung oder dem Recyceln verbrauchter Batterien sind bestimmte Vorsorgemaßnahmen zu treffen, um die Emission fluorhaltiger Stoffe (z. B. giftiger und ätzender Fluorwasserstoff  $HF$ ) zu vermeiden.

- Einen wesentlichen Fortschritt stellen die in der DE 196 33 027 A1 beschriebenen Lithiumboratkomplexsalze 35  $[(R'O)_2B(OR'')_2]Li$  dar. Dabei sind  $R'$  und  $R''$  gleich oder verschieden,  $R'$  und  $R''$  sind gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden,  $R'$  und  $R''$  haben jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, wobei Hal für Fluor oder Chlor steht und A ein Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen ist, der wiederum ein- bis vierfach halogeniert sein kann.

- 40 Nachteilig bei diesen Verbindungen sind zum einen die zwar verbesserten, aber für die geforderten 3 V-Systeme keineswegs ausreichenden Stabilitäten der nichtfluorierten Derivate. So zersetzt sich z. B. das unsubstituierte Lithium-bis[1,2-benzendiolato(2-)-O,O']borat(1-) (das ist der 2 : 1-Komplex des Brenzcatechins) bereits beim Überschreiten eines anodischen Potentials von 3,6 V. Dieser Wert liegt deutlich unter dem des Standardleitsalzes  $LiPF_6$  (ca. 4,5 V). Auch im Falle dieser Chelatborate sind also nur fluorsubstituierte Derivate genügend oxidationsstabil.

- 45 Als weitere Alternative wurde ein Chelatphosphat, nämlich das Lithium-tris [1,2-benzendiolato(2-)-O,O']phosphat geprüft (M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H. Kanematsu, Y. Sasaki, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (2) 60-62 (1999)). Dieses Salz besitzt einen größeren elektrochemischen Stabilitätsbereich als die entsprechende Borverbindung (Zersetzungsbeginn ab etwa 3,7 V), jedoch liegen die maximal erreichbaren Leitfähigkeiten damit hergestellter Elektrolytlösungen unter 4 mS/cm, d. h. deutlich unter dem vom  $LiPF_6$  vorgegebenen Standard.

- 50 Für Superkondensatoren sind Salze mit großen Kationen (z. B.  $N(R^1R^2R^3R^4)^+$ , wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist) gebräuchlich, da diese gegenüber den Elektrodenmaterialien weitgehend inert sind.

- Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und halogenfreie, in aprotischen Lösungsmitteln gut lösliche, elektrochemisch und thermisch stabile Verbindungen zu schaffen, die zur Herstellung von Elektrolytlösungen mit guter Leitfähigkeit geeignet sind. Der Erfindung liegt ferner die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen zu schaffen.

- Die Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 angegebenen Metall-tris(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $M[(C_2O_4)_3]$  mit  $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  oder  $N(R^1R^2R^3R^4)$  gelöst, wobei  $R^1, R^2, R^3, R^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist. Als bevorzugte Verbindungen sind im Anspruch 2 Lithium-tris(oxalato)phosphat und im Anspruch 3 Natrium-tris(oxalato)phosphat angegeben. Der unabhängige Anspruch 4 gibt ein Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen an, die Ansprüche 5 bis 13 bilden das Verfahren weiter und die Ansprüche 14 und 15 geben eine Verwendung der Verbindungen an.

- Es wurde überraschend gefunden, daß diese Metall-tris(oxalato)phosphate das geforderte Eigenschaftsprofil aufweisen und zudem einfach herstellbar sind. Die Verbindungen sind in polar-protischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich.

Näher untersucht wurde das Lithium-tris(oxalato)phosphat. Die Löslichkeiten in verschiedenen polar-protischen Lösungsmitteln ist in der Tabelle 1 angegeben.

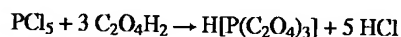
Tabelle 1: Löslichkeiten von Lithium-tris(oxalato)phosphat

Lösungsmittel	max. Konzentration	
	Gew. %	mol/kg
THF	34,5	1,1
1,2-DME	53	1,7
EC/DMC (1:1)	16	0,54
PC/1,2-DME (1:1)	39,0	1,30
Et <sub>2</sub> O	fast unlöslich	
Alkane/Aromaten	unlöslich	

THF = Tetrahydrofuran; 1,2-DME = 1,2-Dimethoxyethan;  
 EC = Ethylencarbonat; DMC = Dimethylcarbonat; PC = Propylencarbonat;  
 Et<sub>2</sub>O = Diethylether

Nach thermogravimetrischen Befunden beginnt die Zersetzung erst oberhalb von 150°C. Die spezifischen Leitfähigkeiten liegen deutlich über denen der von Handa et al. beschriebenen Chelatophosphatverbindung: in binären Carbonatgemischen werden bis zu ca. 7 mS/cm registriert. Beim Zusatz etherfunktionalisierter Co-Solventien wie z. B. Tetrahydrofuran (THF), Ethylenglykolether, Polyether oder 1,3-Dioxolan werden noch deutlich höhere Leitfähigkeiten gemessen. So weist eine 20%ige Lösung in Propylencarbonat/1,2-Dimethoxyethan (1 : 1) eine Leitfähigkeit von 9,7 mS/cm auf. An Inertelektroden (z. B. Platin oder Nickel) beginnt die elektrochemische Zersetzung erst bei deutlich über 4 V (siehe Fig. 1).

Zur Herstellung von Tris-(oxalato)phosphaten wird in einem ersten Reaktionsschritt Phosphorpentachlorid mit wasserfreier Oxalsäure in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels gemäß folgender Gleichung umgesetzt:



Dazu wird zweckmäßigerweise die Oxalsäure im Lösungsmittel vorgelegt und PCl<sub>5</sub> zudosiert (im Labormaßstab mit z. B. einer Feststoffdosierbirne). Es ist aber auch möglich, PCl<sub>5</sub> im Lösungsmittel vorzulegen und die Oxalsäure zuzugeben. Als aprotisches Lösungsmittel kann ein Ether (z. B. Diethylether, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan) oder ein Carbonat (z. B. Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat) oder ein Kohlenwasserstoff (z. B. Alkan mit 5 bis 12 C-Atomen oder Aromaten, wie z. B. Benzol oder Toluol) oder ein halogenierter Kohlenwasserstoff oder ein teilhalogenerter Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt werden. Je nach Lösungsvermögen des verwendeten Lösungsmittels sind beide Reaktanden zumindest teilweise gelöst (z. B. bei Ethern als Lösungsmittel) oder lediglich suspendiert (z. B. bei Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel). Die Reaktionstemperatur beträgt -20 bis 120°C, bevorzugt 0 bis 100°C. Es wurde festgestellt, daß die Reaktion normalerweise innerhalb weniger Minuten bis Stunden (je nach Ansatzgröße, Zugabegeschwindigkeit der Reaktanden, Lösungsvermögen des Lösungsmittels, Temperatur) beendet war.

Der als Nebenprodukt entstehende Chlorwasserstoff (HCl) entweicht in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur schon mehr oder weniger während der Synthese über die Gasphase. Für den Einsatz des späteren Produktes als Leitsalz in elektrochemischen Systemen ist eine weitgehende Befreiung von Chlorid notwendig, z. B. sollte beim Lithium-tris(oxalato)phosphat der Chloridgehalt < 20 ppm liegen.

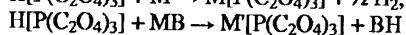
Zur restlosen Entfernung von HCl gibt es mehrere Möglichkeiten: Nach Beendigung der Reaktion durch Kochen der Reaktionsmischung am Rückfluß, Strippen mittels Durchleitung eines Inertgasstromes (z. B. Stickstoff oder Argon) durch den Reaktionsbehälter, Durchführung der Reaktion unter reduziertem Druck oder teilweise oder vollständige Abdestillation des Lösungsmittels. Bei vollständiger Lösungsmittelentfernung fällt die Chelatophosphorsäure als Feststoff an, der unter reduziertem Druck bei Temperaturen von vorzugsweise 20 bis 50°C vollständig von flüchtigen sauren Verunreinigungen befreit werden kann.

In einigen Fällen, z. B. bei der Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel, kann der Chlorwasserstoff auch durch Flüssig/Flüssig-Trennung entfernt werden. Dies ist deshalb möglich, weil sich bei der Reaktion zwei flüssige Phasen bilden: eine schwere Phase, die das gewünschte Zwischenprodukt in Form eines Etherkomplexes und wenig HCl enthält, und eine oben aufschwimmende leichte Phase, in der sich das HCl anreichert. Da die Phosphorverbindung in Ether nur sehr schlecht löslich ist, befinden sich in der oberen Phase keine nennenswerten Produktmengen. Die obere Phase wird abgetrennt und die untere, das Zwischenprodukt enthaltende Phase mehrfach mit reinem Ether extrahiert, bis in der oberen Phase keine Säure mehr nachweisbar ist.

Es können zur möglichst vollständigen Entfernung von HCl auch mehrere dieser Verfahrensschritte kombiniert werden.

Das möglichst halogenidfreie Zwischenprodukt Tris-(oxalato)phosphorsäure wird in einem sich anschließenden Re-

aktionsschritt durch Reaktion mit dem entsprechenden Metall oder Metallderivat gemäß folgender Gleichungen

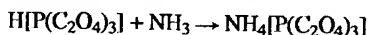


5 in einem oben beschriebenen aprotischen Lösungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt 10 bis 50°C, zum Metall-tris(oxalato)phosphat umgesetzt. Als Metalle M können Li, Na, K, Rb und Cs eingesetzt werden. Das Metallderivat MB besteht aus einem Kation der genannten Alkalimetalle oder aus einem Ammonium-, bzw. einem substituierten Ammoniumion  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)^+$ , wobei  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist, und einer Base B, wobei B = H oder  $\text{C}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3)$  oder  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2)$  oder  $\text{OR}''$  ist wobei  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist und  $\text{R}''$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.

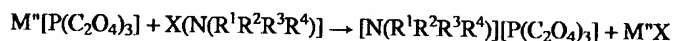
10 Beispiele für Alkalimetallderivate sind Hydride (LiH, NaH, KH, RbH, CsH, Organometallverbindungen (z. B. Methylithium, Butyllithium), Amide (z. B.  $\text{LiNH}_2, \text{NaNH}_2, \text{KNH}_2$  oder Lithiumdiisopropylamid) oder Alkoxide (z. B. Li-tert-butoxid, Na-tert-butoxid, K-tert-butoxid). Besonders bevorzugt sind die Hydride und Organometallverbindungen, da diese sehr reaktiv sind, leicht entfernbare, unbedenkliche Nebenprodukte bilden (Wasserstoff, bzw. den

15 Organorest in Form eines Alkans) und kommerziell verfügbar sind.

Zur Herstellung des Ammoniumsalzes wird als "Metallderivat" MB trockener Ammoniak  $\text{NH}_3$  eingeleitet:



20 Die quartären Ammoniumsalze lassen sich durch doppelte Umsetzung herstellen (Umsalzen):



25 mit  $\text{M}'' = \text{H, Li, Na, K, Rb, Cs}$  und mit  $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I, NO}_3$ .

Bevorzugt ist dabei die Zwischenverbindung mit  $\text{M}'' = \text{H}$ , da in diesem Fall bei der Umsetzung flüchtige Säure entsteht, die über die Gasphase entfernt werden kann. Bei  $\text{M}'' = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$  ist ein Lösungsmittel zu wählen, in dem  $\text{M}''\text{X}$  unlöslich ist, z. B. Diethylether oder Kohlenwasserstoffe.

30 Nach erfolgter Reaktion kann das Produkt in Lösung verbleiben oder vom Lösungsmittel durch z. B. Eindampfen und Trocknen befreit werden. Zur weiteren Reinigung kann das Produkt umkristallisiert werden.

Verwendung finden die erfindungsgemäßen Metall-tris(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  als Leitsalze in elektrochemischen Speichersystemen, insbesondere kann Lithium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  als Leitsalz in Lithiumionenbatterien verwendet werden.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

35 Beispiel 1: Herstellung von Lithium-tris(oxalato)phosphat in Diethylether

In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden 52,95 g (588 mmol) Oxalsäure (3% Überschuß) in 300 ml Ether gelöst und innerhalb von 5 min mit 39,59 g (190,2 mmol)  $\text{PCl}_5$  mittels Dosierbirne versetzt. Das Reaktionsgemisch erhitze sich da- bei bis auf Rückflußtemperatur.

40 Nach Dosierende wurde zwei Stunden refluxiert, wobei insgesamt 6,5 l (ca. 270 mmol  $\approx$  ca. 28% der Theorie)  $\text{HCl}$ -Gas entwichen.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die obere Phase abdekantiert und die untere Produktphase mit 4  $\times$  200 ml Ether gewaschen. Die oberen Phasen wurden analysiert:

45

50

55

60

65

	Menge (g)	Säuregehalt (mmol/g)	Gesamtsäuremenge (mmol)	% d. Theorie	
1. Dekantat	184,5	3,90	720	76	5
1. Waschung	142	0,73	104	11	
2. Waschung	133	0,11	15	1,6	
3. Waschung	148	0,065	10	1,1	10
4. Waschung	136	0,061	8	0,8	
				$\Sigma$ 90,5	15

 **$\delta^{31}\text{P}$ -NMR:**

1. Dekantat: Signalgruppe im Bereich 0 bis 10 ppm, verdünnt, schwaches Signal bei -141,3 ppm  
untere Phase: - 141,4 ppm; Integral = 1 20
4. Waschung: kein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal 25

Die untere Phase wurde bei zuletzt 70°C Badtemperatur im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es blieb ein feinkristalliner weißer Feststoff zurück.

Der Rückstand wurde in etwa 200 ml Diethylether suspendiert und mit 7,9 g LiH versetzt. Da sich bei 45-minütigem Rühren bei Raumtemperatur kaum  $\text{H}_2$  Gas entwickelte, wurde ca. 5 Stunden refluxiert, wobei 2,9 l Gas (ethergesättigter Wasserstoff) entwichen. Bei weiterem 14-stündigen Rühren bei Raumtemperatur entwickelten sich weitere 3,9 l Gas. Der Ether wurde abdestilliert und der Rückstand in 300 ml THF aufgenommen und mit 0,95 g LiH versetzt. Nach 15-minütigem Rühren wurde sehr langsam filtriert. Im Filtrat war  $\text{Cl}^-$  nicht nachweisbar.

Li (FES) = 0,462 mmol/g

P (ICP) = 0,438 mmol/g

$\text{Cl}^-$  (argentometr.) =  $< 6 \cdot 10^{-6}$  mmol/g 35

FES = Flammenemissionsspektroskopie

ICP = Plasma angeregte Emissionsspektroskopie

Die Lösung wurde eingedampft und der zurückbleibende Feststoff im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Das teils klumpige, teils kristalline Produkt wurde in der Handschuhbox gemörsert und dann nochmals im Vakuum getrocknet. 40

Ausbeute: 48,8 g (= 85% der Theorie); Verluste durch Probenahme sind nicht berücksichtigt

### Beispiel 2: Umkristallisation von Lithium-tris(oxalato)phosphat in THF

20,34 g Lithium-tris(oxalato)phosphat wurden in 38,5 g THF gelöst. Es wurden weitere 22 g THF und 64 g Toluol hinzugegeben und die klare Lösung destillativ eingeeengt. Das erste Destillat ging bei einer Kopftemperatur von 82°C über. Die Kopftemperatur stieg kontinuierlich auf 98°C (Destillatmenge 60 g). An diesem Punkt entmischte sich die Lösung unter Bildung von zwei flüssigen Phasen. Es wurden nochmals 21 g Toluol zugegeben und unter starkem Rühren abgekühlt. Bei Raumtemperatur waren noch zwei flüssige Phasen zu beobachten. Die untere kristallisierte bei Eisbadtemperatur. Es wurde filtriert und der farblose feste Rückstand im Vakuum getrocknet. 45

Ausbeute: 21,1 g noch Restfeuchte enthaltendes Lithium-tris(oxalato)-phosphat.

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,3 ppm, keine Verunreinigungen 50

### Beispiel 3: Herstellung von Trisoxalatophosphorsäure

In einem 1-l-Vierhalskolben mit Intensivkühler, Thermoelement, KPG-Rührer und Heizpilz wurden 158,9 g (1,764 mol) getrocknete Oxalsäure in 490 g (700 ml) Diethylether vorgelegt und per Dosierbirne innerhalb von 20 Min mit 118,8 g (0,572 mol)  $\text{PCl}_5$  versetzt. Die Oxalsäurelösung erhitze sich unter relativ starker Gasentwicklung bis zum Siedepunkt (36°C). Nach Dosierende wurde 140 Minuten refluxiert. Nach wenigen Minuten entmischte sich die Reaktionslösung unter Bildung zweier klarer Phasen. Nach der angegebenen Zeit hatten sich 17,0 l (ca. 0,688 mol, ca. 24% der Theorie)  $\text{HCl}$ -Gas, (gemessen mit einer paraffingefüllten Gasuhr) entwickelt. 55

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde die obere Phase per Tauchrohr abgetrennt und die untere produktthaltige Phase mit auf 5 Portionen aufgeteilten 587 g  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Die letzte Etherphase enthielt noch 0,069 mmol  $\text{H}^+$ /g. Das erhaltene Öl (untere Phase) wurde nach Zusatz von wenig  $\text{C}_6\text{D}_6$  spektroskopisch charakterisiert: 60

$\delta^1\text{H}$ : 1,08 (t) Intensität: 57; 3,70 (q) Intensität: 38; 14,11 (s) Intensität: 4,5

$\delta^{13}\text{C}$ : 14,4; 68,8; 153,4 (d)

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,6 65

Es handelt sich also um ein Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Addukt der ungefähren Zusammensetzung  $\text{H}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4 \text{Et}_2\text{O}$ .

Ca. 20 ml des so hergestellten, ölförmigen Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Adduktes wurden im Vakuum 10 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet.

- 5 Nach kurzer Zeit erstarrte das Öl zu einem farblosen Feststoff. Das Gewicht wurde ermittelt (17,7 g) und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur und danach 2 Stunden bei 45 bis 50°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 14,1 g etherfreie, feinkristalline Trisoxalatophosphorsäure. (Der Gewichtsverlust entspricht der Entfernung eines Mols Ether pro Mol Trisoxalatophosphorsäure.)

P = 2,7 mmol/g

- 10 NMR Daten aus Lösung in Dimethylcarbonat:

$\delta^{31}\text{P} = -141,6 \text{ ppm}$

$\delta^1\text{H} = 12,4 \text{ ppm}$ , zusätzliche Signale vom Lösungsmittel

$\delta^{13}\text{C} = 153,7 \text{ ppm}$ , zusätzliche Signale vom Lösungsmittel

TGA: = 67% Gewichtsverlust bei  $T_{\text{max}} = 108^\circ\text{C}$

- 15 Schmelzpunkt:  $112^\circ\text{C}$

(TGA = Thermogravimetrische Analyse)

#### Beispiel 4: Herstellung einer Lithium-tris(oxalato)phosphat-Elektrolytlösung

- 20 315 g des öligen Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Adduktes (enthält ca. 0,53 mol Trisoxalatophosphorsäure) aus Beispiel 3 wurden mit 300 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und innerhalb von 30 Minuten mit 4,8 g LiH (0,606 mol, 114% der Theorie) versetzt. Es kam dabei zu einer starken Gasentwicklung und die Innentemperatur stieg fast zum Siedepunkt. Nach kurzer Zeit fiel ein weißes Salz aus. Nach insgesamt einstündigem Rühren bei 30 bis 35°C hatten sich 14,25 l Gas (ethergesättigter Wasserstoff) gebildet. Es wurden nochmals 0,48 g LiH zugegeben, woraufhin binnen 1 Stunde nochmals 520 ml
- 25 Gas entwichen.

Die Suspension wurde über eine G3-Filterfritte filtriert (5 Minuten) und der Filtrerrückstand mit 168 g  $\text{Et}_2\text{O}$  in 2 Portionen nachgewaschen. Der filterfeuchte, nur ganz leicht angetrocknete Kuchen wog 205,1 g; er wurde 3 Stunden zunächst bei Raumtemperatur, dann nochmals bei  $60^\circ\text{C}$  zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 130,2 g feinpulvriges Lithium-tris(oxalato)phosphat ( $\approx 0,431 \text{ mmol} \approx 81\%$  der Theorie)

- 30 Cl: nicht nachweisbar

P: 3,25 mmol/g

Li: 4,8 mmol/g (enthält noch überschüssiges LiH)

$\delta^{13}\text{C}$ : 153,6 ppm, Lösung in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,7 ppm, Lösung in THF/ $\text{C}_6\text{D}_6$

- 35 TGA: Zersetzungsbeginn  $> 160^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 183^\circ\text{C}$ , Gewichtsverlust bis  $600^\circ\text{C} = 74\%$

Anschließend wurde die Elektrolytlösung wie folgt hergestellt: 80,5 g Lithiumtris(oxalato)phosphat wurden in 427 g EC/DMC (1 : 1)-Gemisch gelöst (kaum wahrnehmbare Wärmetönung; etwas unlöslicher, teils flockiger Rückstand) und zunächst entgast und mit Argon belüftet. Nach Aufheizen auf  $70^\circ\text{C}$  wurden mittels Dosierbirne insgesamt 10,8 g LiH in mehreren Portionen zugegeben. Die Gasentwicklung betrug über einen Zeitraum von insgesamt ca. 10 Stunden 1390 ml

- 40  $\approx 58 \text{ mmol}$ . Die Suspension wurde abgekühlt und über eine ausgeheizte Filterfritte filtriert.

Ausbeute: 450 g

Leitfähigkeit: 7,05 mS/cm bei  $20^\circ\text{C}$

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,4 ppm

Li: 0,50 mmol/g ( $\approx 15,1\%$  Lithium-tris(oxalato)phosphat)

45

#### Beispiel 5: Neutralisation von Trisoxalatophosphorsäure mit Butyllithium

Analog Beispiel 3 wurde ein Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Addukt hergestellt. Die untere, ölige Phase (ca. 76 g, 130 mmol) wurde mit ca. 100 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt, auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 130 mmol einer 1,6 molaren Butyllithium-

- 50 Lösung in Hexan versetzt. Die Reaktion war stark exotherm (Eisbad) und es fiel ein farbloses Salz aus. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde filtriert, der Rückstand mit  $3 \times 50 \text{ ml}$  Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 33,5 g Lithium-tris(oxalato)phosphat (85% der Theorie)

#### Beispiel 6: Herstellung von Natrium-tris(oxalato)phosphatlösung

55

Analog Beispiel 3 wurde ein Trisoxalatophosphorsäure-Ether-Addukt hergestellt. Die untere, ölige Phase (ca. 93 g, 155 mmol Säure) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  in 150 ml THF gelöst und mit ca. 180 mmol NaH-Pulver (Dosierbirne, mehrere Portionen) versetzt. Nach Abklingen der  $\text{H}_2$  Entwicklung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 3 Stunden gerührt. Die trübe Lösung wurde filtriert.

- 60 Ausbeute: 165 g farblose Lösung

$\delta^{31}\text{P}$ : -141,0 ppm

Na = 0,86 mmol/g  $\approx 142 \text{ mmol}$  ( $\approx 92\%$  der Theorie)

65

#### Patentansprüche

1. Metall-tris(oxalato)phosphate der allgemeinen Formel  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  mit  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$  oder  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ ,  
wobei  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist.

2. Lithium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
3. Natrium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Na}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
4. Verfahren zur Herstellung von Metall-tris(oxalato)phosphaten  
 $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  mit  
 $\text{M} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$  oder  $\text{N}(\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4)$ ,  
 wobei  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  unabhängig voneinander H oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 C-Atomen ist,  
 dadurch gekennzeichnet, daß in einem ersten Reaktionsschritt Phosphorpentachlorid mit wasserfreier Oxalsäure in  
 Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels umgesetzt wird, das entstehende  $\text{HCl}$ -Gas entfernt wird, in einem  
 zweiten Reaktionsschritt das entstandene Zwischenprodukt mit dem entsprechenden Metall oder einem Metallderi- 10  
 vat in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels zum Metalltris(oxalato)phosphat reagiert und das entstandene  
 Metall-tris(oxalato)-phosphat entweder in Lösung verbleibt oder als Feststoff isoliert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Reaktionsschritt als aprotisches Lösungs-  
 mittel ein Ether oder ein Carbonat oder ein Kohlenwasserstoff oder ein halogenierter Kohlenwasserstoff oder ein  
 teilhalogener Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionsschritt bei einer 15  
 Temperatur von  $-20$  bis  $120^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Reaktionsschritt bei einer Temperatur von 0  
 bis  $100^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das im ersten Reaktionsschritt entste-  
 hende  $\text{HCl}$ -Gas durch Kochen der Reaktionsmischung am Rückfluß oder durch Strippen mittels eines Inertgasstro- 20  
 mes oder durch Druckreduktion oder durch teilweise oder vollständige Abdestillation des Lösungsmittels oder  
 durch eine Flüssig/flüssig-Trennung oder durch eine Kombination dieser Verfahrensschritte entfernt wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Reaktionsschritt als apro-  
 tisches Lösungsmittel ein Ether oder ein Carbonat oder ein Kohlenwasserstoff oder ein halogener Kohlenwas-  
 serstoff oder ein teilhalogener Kohlenwasserstoff oder ein Gemisch dieser Stoffe eingesetzt wird. 25
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Reaktionsschritt bei einer  
 Temperatur von 0 bis  $80^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Reaktionsschritt bei einer Temperatur  
 von 10 bis  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, zur Herstellung von Lithium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  30
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 11, zur Herstellung von Natrium-tris(oxalato)phosphat  
 $\text{Na}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$
14. Verwendung von Metall-tris(oxalato)phosphaten der allgemeinen Formel  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  als Leitsalze in elektro-  
 chemischen Speichersystemen.
15. Verwendung von Lithium-tris(oxalato)phosphat  $\text{Li}[\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  als Leitsalz in Lithiumionenbatterien. 35

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

40

45

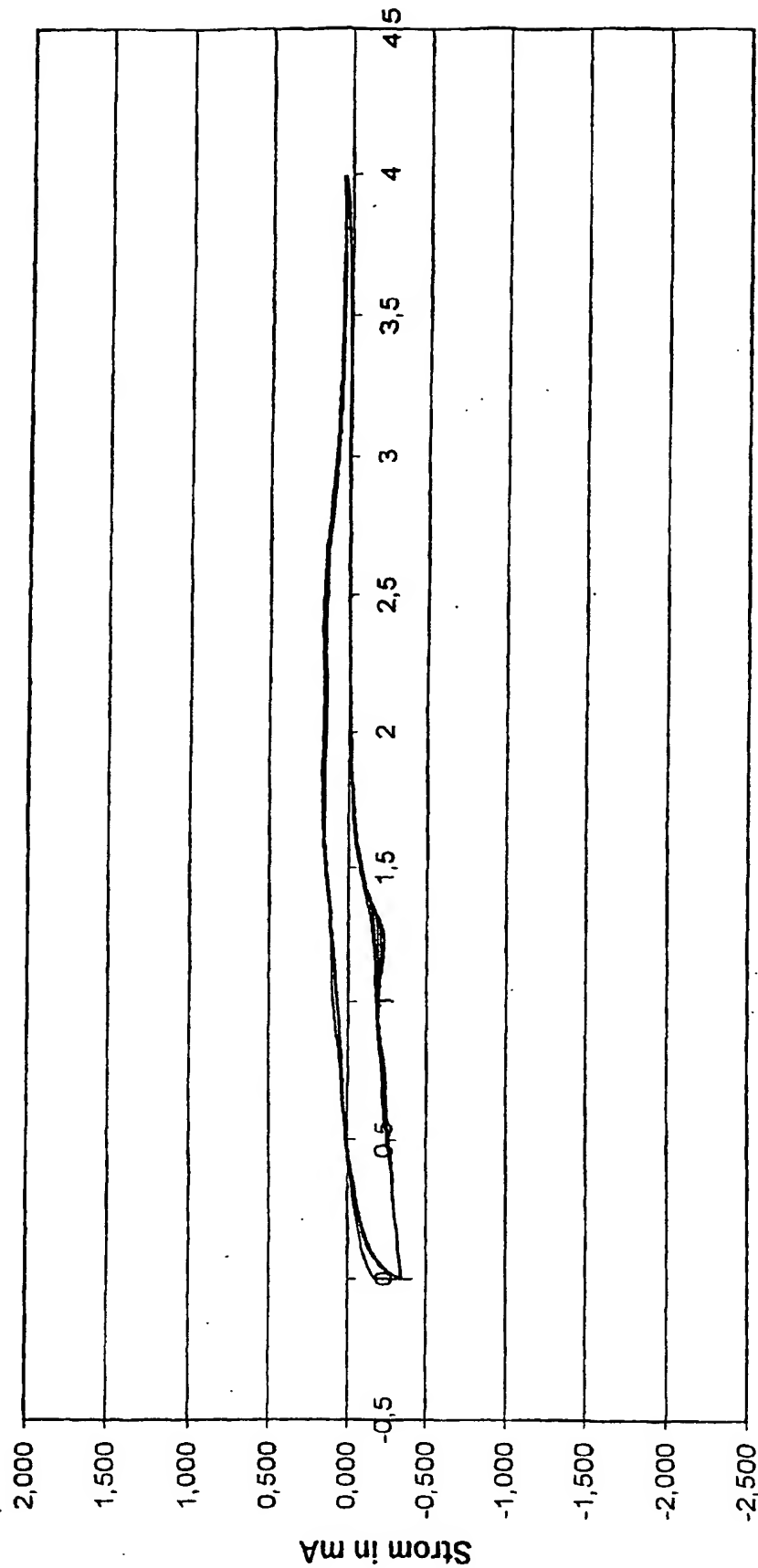
50

55

60

65

Fig. 1: Cyclovoltammogramm einer Lösung von Lithium-tris(oxalato)phosphat  
in EC/DMC (1 : 1) gegen Ni-Elektroden



Potential gegen Li/Li<sup>+</sup> in V